

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010364378

WPI Acc No: 1995-265733/ 199535

XRAM Acc No: C95-120942

**Decomposing halogenated hydrocarbon by UV irradiating in presence of  
photocatalyst - by irradiating alkaline aq. suspension contg.**

**halogenated hydrocarbon and photocatalyst fine particles**

Patent Assignee: NAT RES INST METALS (KAGG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7144137	A	19950606	JP 93152640	A	19930601	199535 B
JP 2560233	B2	19961204	JP 93152640	A	19930601	199702

Priority Applications (No Type Date): JP 93152640 A 19930601

Patent Details:

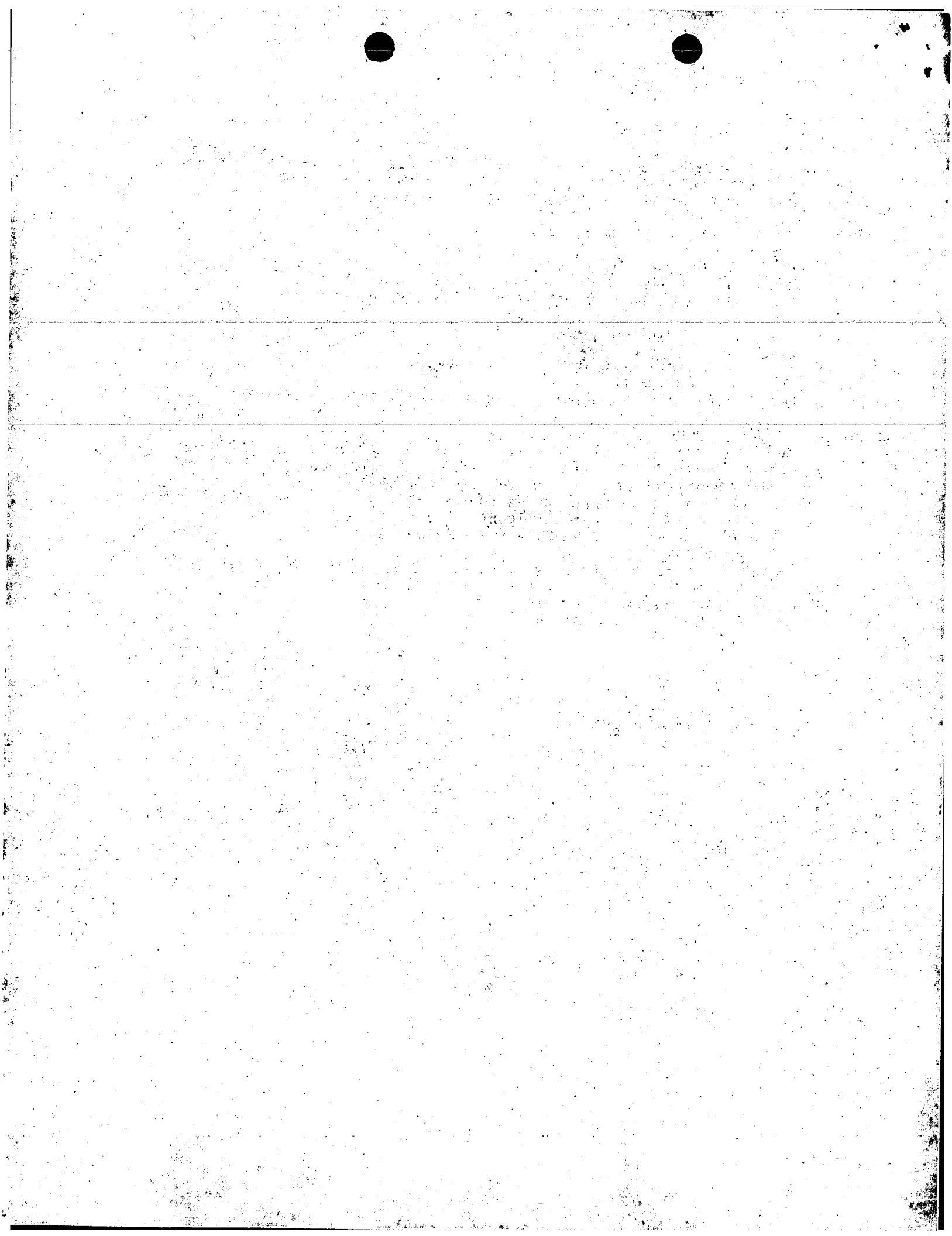
Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7144137	A		5	B01J-035/02	
JP 2560233	B2		5	B01J-035/02	Previous Publ. patent JP 7144137

+ Abstract (Basic): JP 7144137 A

An alkaline aq. suspension contg. liq. halogenated hydrocarbon and photocatalyst fine particles is irradiated with light to decompose the liq. halogenated hydrocarbon. In another method halogenated hydrocarbon gas is blown into an alkaline water suspension contg. photocatalyst fine particles while irradiating light on the suspension.

USE - For decomposing halogenated hydrocarbon e.g. trichloroethylene or freon gas.

ADVANTAGE - Halogenated hydrocarbon is decomposed cheaply without producing harmful or toxic by-prods. e.g. HCl, HF, halogenated carbonyl, trihalomethane, or NOx.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平7-144137

(43) 公開日 平成7年(1995)6月6日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02		J 8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
C 0 7 B 35/08		7419-4H		
			B 0 1 D 53/36	Z A B G
				Z A B J

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-152640

(22) 出願日 平成5年(1993)6月1日

(71) 出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長  
東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

(72) 発明者 大野 悟

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

(72) 発明者 奥山 秀男

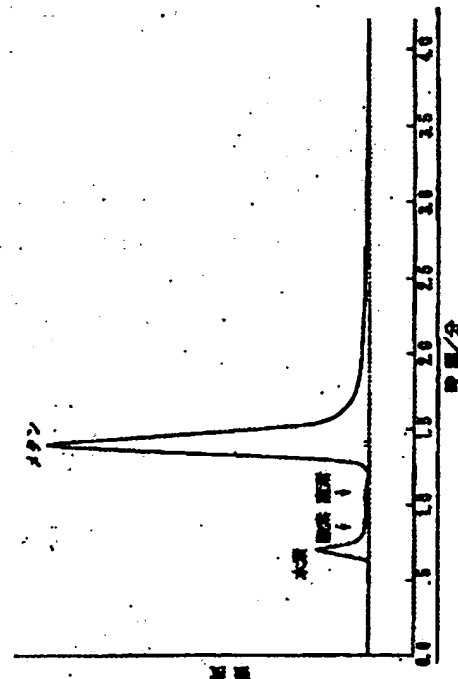
東京都目黒区中目黒2丁目3番12号 科学  
技術庁金属材料技術研究所内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化炭化水素分解法

(57) 【要約】

【構成】 液状または気体状のハロゲン化炭化水素類と微粒子光触媒とのアルカリ水性懸濁液に、好適には波長400nm以下の紫外光あるいはこの紫外光を含む可視光を照射し、微粒子光触媒の作用によりハロゲン化炭化水素類を分解する。

【効果】 太陽光を利用することもでき、低コストでハロゲン化炭化水素を無公害的に分解できる。副産物として、再利用可能な炭化水素等を得ることも可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状ハロゲン化炭化水素類と微粒子光触媒とのアルカリ水性懸濁液に光照射し、ハロゲン化炭化水素類を分解することを特徴とするハロゲン化炭化水素分解法。

【請求項2】 微粒子光触媒のアルカリ水性懸濁液中に気体状ハロゲン化炭化水素を吹き込み分散させるとともに、分散液に光照射し、ハロゲン化炭化水素類を分解することを特徴とするハロゲン化炭化水素分解法。

【請求項3】 微粒子光触媒の粒径が約0.001～1.0  $\mu$ mの範囲にある請求項1または2のハロゲン化炭化水素分解法。

【請求項4】 微粒子光触媒が、1.23eV以上のバンドギャップを有する半導体粒子あるいは半導体粒子に金属もしくは異種の半導体を担持したものからなる請求項1及び請求項2のハロゲン化炭化水素分解法。

【請求項5】 波長400nm以下の光を照射する請求項1または2のハロゲン化炭化水素分解法。

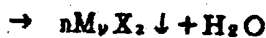
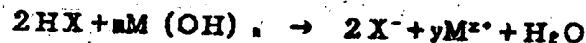
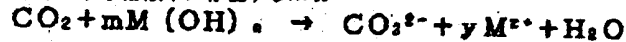
## 【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】この発明は、ハロゲン化炭化水素分解法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、トリクロロエチレンやフロン等のハロゲン化炭化水素を無公害で、かつ低コストで分解することの可能なハロゲン化炭化水素分解法に関するものである。

【従来の技術とその課題】トリクロロエチレンやフロン等に代表されるハロゲン化炭化水素は、洗浄用溶剤あるいは、冷媒等として広く利用されてきたが、それらの物質の環境への流出は、地下水の汚染やオゾン層の破壊等、地球規模での環境破壊をもたらす要因ともなっている。このため、これらの物質の生産の縮減や代替品の開発等も進められているが、すでに生産されたこれらの物質を分解し、無害化することも急務となっている。従来から、たとえば、フロン等の塩化炭化水素の分解法に関しては、焼却法、プラズマ熱分解法、超臨界加水分解法、触媒を用いた接触分解法、および、薬品処理法等が知られている。しかしながら、これら従来の分解方法\*



炭化水素 ( $C_xH_y$ )、炭酸ガス、ハロゲン化水素 ( $HX$ ) 等を生成する。さらに、この分解によって生成した炭酸ガスおよびハロゲン化水素は、水溶液中に存在する※40



イオンとして溶液中に溶解、もしくは不溶性の化合物として沈澱し、反応系から除去されて無害化される。また、ハロゲン化炭化水素類の分解によって生成した炭化水素は、回収して有機合成用の原料等に利用することが★50

\*の場合には、その分解によって塩酸、フッ酸等の強酸や致死性の有毒ガスであるハロゲン化カルボニル (たとえば、フォスゲン:  $COCl_2$ ) やトリハロメタン、窒素酸化物等の有害物質が発生する場合がある。そして、これらの生成物は、分解装置や触媒の寿命を低下させるとともに、高度な排ガス処理設備を必要とする。また、薬品処理法においては、比較的穏和な環境で処理を行うことができる反面、その薬品処理に使用する薬品はきわめて高価であるという欠点がある。以上の通り、従来のハロゲン化炭化水素の分解法においては、いずれも実用上の問題があり、依然として無公害で低コストのハロゲン化炭化水素の分解法は、実現されていなかった。この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来法の欠点を解消し、低コストでハロゲン化炭化水素を無公害的に分解することが可能な新しいハロゲン化炭化水素分解法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、液状または気体状のハロゲン化炭化水素類と微粒子光触媒とのアルカリ水性懸濁液に光照射し、ハロゲン化炭化水素類を分解することを特徴とするハロゲン化炭化水素分解法を提供する。

【作用】すなわちこの発明は、ハロゲン化炭化水素類と微粒子光触媒のアルカリ水性懸濁液に光照射することによって、ハロゲン化炭化水素の分解反応を行うことを特徴とするものである。さらに詳しく説明すると、まずこの発明における光触媒の作用は、以下の通りのものと推定される。つまり、光エネルギーの吸収によって励起された触媒が、その吸収したエネルギーにより次式のように、水を分解して水素及び酸素を発生させる。

## 【化1】



この発生した水素および酸素がハロゲン化炭化水素類 (たとえば  $C_kH_nX_m$ :  $X$  はハロゲン原子) と次の様に反応し、

## 【化2】

※塩基と反応し、

## 【化3】

★できる。ここで、この発明での対象となるハロゲン化炭化水素類としては、水素の一部あるいは全部が塩素及びフッ素等のハロゲン族原子によって置換された液状あるいは気体状のハロゲン化炭化水素もしくはその誘導体で

ある。たとえば、このハロゲン化炭化水素類としては、クロロフォルム、ジクロロメタン、塩化エチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレンジクロシクロヘキサン、トリクロロベンゼン等の塩素化炭化水素やトリクロロフルオロメタン (CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン (CFC-12)、クロロトリフルオロメタン (CFC-13)、テトラクロロジフルオロエタン (CFC-112)、トリクロロトリフルオロエタン (CFC-113)、ジクロロテトラフルオロエタン (CFC-114)、クロロペンタフルオロエタン (CFC-115) 等のフロン類、さらにはそれらのアルコール、エーテル、カルボン酸等の誘導体等が例示される。また、この発明において使用される光触媒粒子としては、そのエネルギーバンド幅が水の電解電圧 (1.23V) よりも高い各種の半導体粒子や前記半導体粒子に金属あるいは異種の半導体を担持した形式の光化学ダイオード粒子が好適に使用される。たとえば、半導体粒子としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  等の酸化物や  $\text{SrTiO}_3$  等の複合酸化物、あるいは  $\text{CdS}$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{SiC}$  等の化合物が例示されるが、前記エネルギーバンド幅を有する半導体粒子であればその組成、構造等を限定するものではない。また、これらの半導体粒子に担持する金属あるいは半導体としては、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Hg}$  等の元素あるいはそれら元素の化合物が例示される。水の光分解特性を向上させるため、それら元素あるいはその化合物を単独あるいは2種以上組み合わせ担持してもよい。そして、半導体粒子としては、約  $1\ \mu\text{m}$  ~  $0.001\ \mu\text{m}$  の範囲の粒径を有する微粒子が一般的に使用できるが、粒子の懸濁性や光吸収性や粒径効果等の点から、約  $0.3\ \mu\text{m}$  ~  $0.001\ \mu\text{m}$  の範囲とすることが望ましい。これらの光触媒粒子を懸濁するアルカリ性の水性分散媒を形成する塩基性物質は、水溶性で、かつ、塩素やフッ素のイオンと反応して水溶性の化合物もしくは沈澱を生成する塩基性物質が好適に使用される。この塩基性物質の例として、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NH}_3$  等を挙げることができる。光触媒粒子、そして、この塩基性物質の使用量は、対象とする被分解ハロゲン化炭化水素の種類と処理量、処理効率等に応じて適宜に決めることができる。光触媒の懸濁液に照射する光としては光触媒を励起するのに必要な波長領域の光、たとえば通常の可視光線でも良いが、触媒を効率的に光励起させるためには波長  $100 \sim 400\text{nm}$  の紫外光もしくはこの紫外光を含む光が望ましい。このような紫外光を与える光源としては、水銀灯、キセノンランプ、水素放電管等を利用することができる。また、太陽光には、エネルギーとして約0.5%程度の紫外光 (波長:  $280 \sim 320\text{nm}$ ) が含まれており、この発明の光源として太陽光を利用することにより、分解におけるエネルギーコストを著しく低減することもできる。以下実施例を示し、さらにこの発明について詳しく説明

する。

#### 【実施例】

##### 実施例1

この発明のハロゲン化炭化水素分解法によって、液状ハロゲン化炭化水素を分解するための装置例を示したものが図1である。たとえばこの図1に例示したように、密閉可能な反応容器 (1) には、アルカリ性水溶液と光触媒微粒子、そして液状ハロゲン化炭化水素とからなる混合懸濁液 (2) が封入され、電磁攪拌器 (7) の磁力による攪拌子 (3) の回転によって攪拌される。光源 (8) からの光は、反応容器 (1) の上部に設けられた光導入窓 (4) より取り入れられ、懸濁液 (2) に照射され、液状ハロゲン化炭化水素の分解が行われる。また、この分解によって発生した分解生成ガスは、ガス入口 (5) より必要に応じて導入したアルゴン等の不活性ガスをキャリアーとして、ガス出口 (6) より、排出される。

##### 実施例2

この発明のハロゲン化炭化水素分解法によって、気体状ハロゲン化炭化水素を分解するための装置例を示したものが図2である。この図2においては、気体状ハロゲン化炭化水素は、必要に応じて不活性キャリアーガスと混合されてガス入口 (5) から細粒の気泡としてアルカリ性水溶液と光触媒微粒子とからなる懸濁液 (2) 中に吹き込まれ、電磁攪拌器 (7) の磁力による攪拌子 (3) の回転によって攪拌・懸濁される。光源 (8) からの光は、反応容器 (1) の上部に設けられた光導入窓 (4) より取り入れられ、懸濁液 (2) に照射され、気体状ハロゲン化炭化水素の分解が行われる。また、この分解によって発生した分解生成ガスは、ガス出口 (6) より、排出される。

##### 実施例3

図1にその構成を例示した装置を用い、以下の条件で液状ハロゲン化炭化水素の分解を行い、分解によって発生したガスをガスクロマトグラフにより分析した。その際のハロゲン化炭化水素の分解条件は、以下の通りである。

ハロゲン化炭化水素 : トリクロロエチレン (1ml)  
アルカリ性水溶液 : 5%NaOH水溶液 (10ml)  
光触媒 :  $\text{NiTiO}_3$  超微粒子 (粒径  $20 \sim 40\text{nm}$ )

光源 : 人工太陽灯 (100W)

分解時間 : 10時間

分解によって発生したガスの分析結果を例示したものが図3である。分解生成ガスとしては水の分解によって生成した微量の水素の他には、メタンのみが検出され、分解反応が効果的に進行していることがわかる。なお、この図3では、水素およびメタンの他に酸素および窒素の存在が認められるが、この両者は、いずれも大気由来するものである。

##### 実施例4

光触媒 ( $\text{NiTiO}_3$ ) の粒径を各種変更し、実施例1と同一条件でトリクロロエチレンの分解を行い、その際に生成したメタンの量の測定結果を表1に示した。この表1から、粒径が約20~40 nmの光触媒のメタン生成量 (ハロゲン化炭化水素の分解量に比例する) は、粒径が約44  $\mu\text{m}$  の光触媒の約50倍に達しており、光触媒の微粒子化によってハロゲン化炭化水素の分解効率が增大することがわかる。

【表1】

光触媒の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	メタン生成量 (ml)
0.02 - 0.04	1.5
0.10 - 0.20	8
1 - 2	3
20 - 25	0.85
40 - 44	0.25

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明のハ

ロゲン化炭化水素分解法によって、低コストでハロゲン化炭化水素類を無公害的に分解できる。また、この分解によって再利用可能な炭化水素等を得ることが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の方法により液状ハロゲン化炭化水素を分解するための装置を例示した構成概略図である。

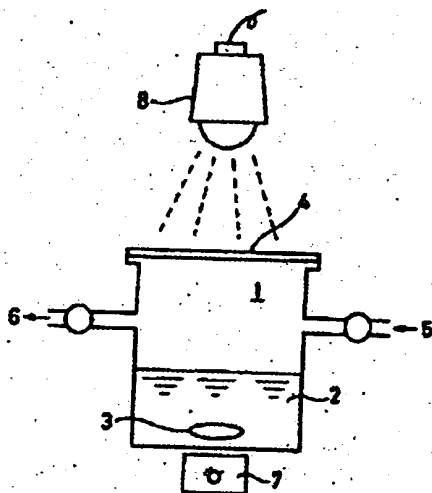
【図2】この発明の方法により気体状ハロゲン化炭化水素を分解するための装置を例示した構成概略図である。

10 【図3】実施例として、トリクロロエチレンを分解した際に発生するガスのガスクロマトグラフ分析の結果を例示したチャート図である。

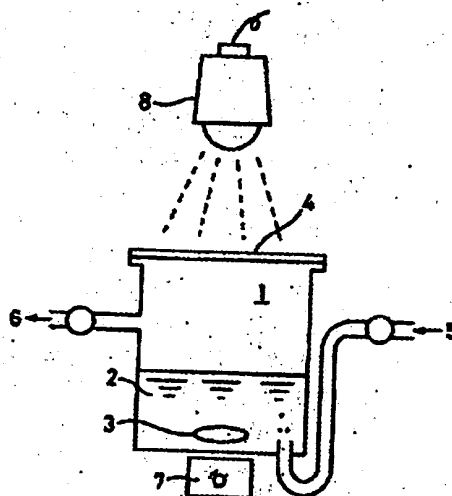
## 【符号の説明】

- 1 密閉容器
- 2 懸濁液
- 3 攪拌子
- 4 光導入窓
- 5 ガス入口
- 6 ガス出口
- 7 電磁攪拌器
- 8 光源

【図1】



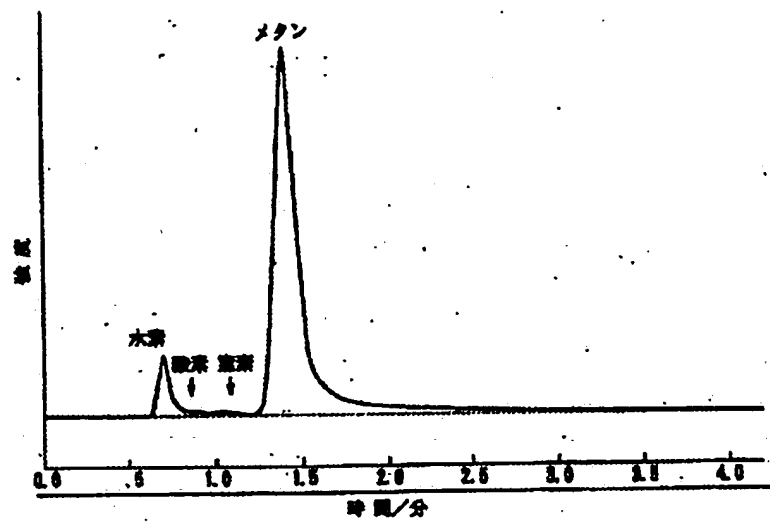
【図2】



(5)

特開平7-144137

【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C07C 1/26

9/04

識別記号

ZAB

庁内整理番号

9280-4H

FI

技術表示箇所

